

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-234467

(43)Date of publication of application : 24.08.1992

(51)Int.Cl.

C09D 11/00
C09C 3/10

(21)Application number : 03-213772

(71)Applicant : XEROX CORP

(22)Date of filing : 26.08.1991

(72)Inventor : LIN JOHN W P

(30)Priority

Priority number : 90 576028 Priority date : 31.08.1990 Priority country : US

(54) INK COMPOSITION CONTAINING MODIFIED PIGMENT PARTICLE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an ink composition with improved properties containing modified pigment particles as a colorant.

CONSTITUTION: An ink composition comprising an aqueous liquid vehicle and pigment particles having attached to the surfaces thereof a polymerized vinyl aromatic salt. In one embodiment the polymerized vinyl aromatic salt is chemically grafted to the surfaces of the pigment particles and in another embodiment the polymerized vinyl aromatic salt is adsorbed onto the surfaces of the pigment particles. Preferably, the modified pigment particles have an average particle size of not more than about 1 micron. The ink composition is suitable for applications in ink jet printing processes, particularly thermal ink jet printing processes. The images generated with the ink composition of the present invention are sharp, water-fast and light-fast, have a high optical density, exhibit no feathering and can be electrically conductive.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-234467

(43) 公開日 平成4年(1992)8月24日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P T G	6939-4 J		
C 0 9 C 3/10	P B X	6904-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平3-213772	(71) 出願人	590000798 ゼロックス コーポレーション XEROX CORPORATION アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14644 ロチェスター ゼロックス スクエア (番地なし)
(22) 出願日	平成3年(1991)8月26日	(72) 発明者	シヨン ダブリュー ビー リン アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14580 ウェブスター オーストロム パーク 1133
(31) 優先権主張番号	5 7 6 0 2 8	(74) 代理人	弁理士 中村 稔 (外7名)
(32) 優先日	1990年8月31日		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

(54) 【発明の名称】 修飾顔料粒子を含有するインク組成物

(57) 【要約】

【目的】 着色剤として修飾顔料粒子を含有する改良された性質を有するインク組成物を提供することである。

【構成】 水性液体ベヒクルと表面に重合ビニル芳香族塩を結合させた顔料粒子を含むインク組成物が開示される。1つの実施態様においては、重合ビニル芳香族塩は顔料粒子表面に化学的にグラフト化されており；もう1つの実施態様においては、重合ビニル芳香族塩は顔料粒子表面に吸着されている。好ましいのは、該修飾顔料粒子は約1ミクロン以下の平均粒径を有する。本発明のインク組成物はインクジェットプリンティング法、特に、熱インクジェットプリンティング法のような用途に適する。本発明のインク組成物により形成された像は鋭敏で、水堅牢性で光堅牢性であり高光学濃度を有し、フェーリングを示さず、また、導電性であり得る。

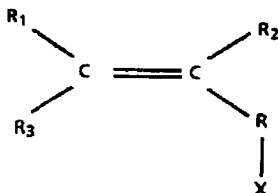
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水性液体ベヒクルと表面に重合ビニル芳香族塩を結合させた顔料粒子とを含むインク組成物。

【請求項2】 ビニル芳香族塩が下記の式：

【化1】

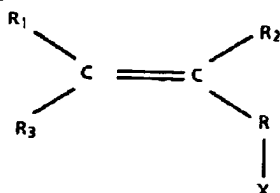


(式中、Rは芳香族成分であり、Xは酸塩官能基であり、R₁、R₂およびR₃は、個々に、水素、アルキル基、置換アルキル基、芳香族基、置換芳香族基、複素環基、および置換複素環基からなる群より選ばれる。)を有する請求項1記載のインク組成物。

【請求項3】 水中で顔料とビニル芳香族塩を混合し、該混合物を顔料粒子が約0.001〜約20ミクロンの平均粒径を有するまで磨砕し、該混合物に水溶性フリーラジカル重合開始剤を加えて該混合物を真空または不活性雰囲気下で加熱し、それによってビニル芳香族塩を重合させかつ顔料粒子表面に結合させ、得られた顔料粒子を混合物から分離し、顔料粒子を液体ベヒクルと混合することを特徴とするインク組成物の製造方法。

【請求項4】 ビニル芳香族塩が下記の式：

【化2】



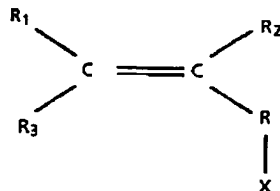
(式中、Rは芳香族成分であり、Xは酸塩官能基であり、R₁、R₂およびR₃は、個々に、水素、アルキル基、置換アルキル基、芳香族基、置換芳香族基、複素環基、および置換複素環基からなる群より選ばれる。)を有する請求項4記載の方法。

【請求項5】 インクジェットプリンティング装置に、水性液体ベヒクルと表面に重合ビニル芳香族塩を結合させた顔料粒子とを含むインク組成物を装填し、このインク組成物の液滴を像形成パターンで基体上に発出させることを特徴とする基体上への像形成方法。

【請求項6】 ビニル芳香族塩が下記の式：

【化3】

2



(式中、Rは芳香族成分であり、Xは酸塩官能基であり、R₁、R₂およびR₃は、個々に、水素、アルキル基、置換アルキル基、芳香族基、置換芳香族基、複素環基、および置換複素環基からなる群より選ばれる。)を有する請求項5記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は着色剤として修飾顔料粒子を顔料するインク組成物に関する。さらに詳細には、本発明は液体ベヒクルとビニル芳香族塩で処理した顔料粒子とを含むインク組成物に関し、上記ビニル芳香族塩は重合して顔料粒子に化学結合(グラフト化)によりまたは吸着により結合していることを特徴とする。本発明のインク組成物は筆記ペン用のインキ、導電性コーティングおよび導電性像用のインク、並びにプリンティングおよびグラフィック用途用のインクのような種々の用途での使用に適する。さらに、本発明のインク組成物は熱インクジェットプリンティング法、音響(アコースティック)インクジェットプリンティング法、圧電インクジェットプリンティング法および連続インクジェットプリンティング法のようなインクジェットプリンティング法において特に有用である。

【0002】

【従来の技術】インクジェットプリンティングシステムは、一般に、2つのタイプ、即ち、連続流タイプとドロップオンデマンド(drop-on-demand、即ち、必要時滴下)タイプがある。連続流インクジェットシステムにおいては、インクは圧力下に連続流で少なくとも1個のオリフィスまたはノズルにより発生される。

【0003】多数個オリフィスまたはノズルも像形成速度および生産量を増大するために使用できる。インク流はオリフィスから発生され攪乱されて、オリフィスから一定の距離で液滴に破壊される。破壊点で、帯電したインク液滴はデジタルデータ信号によって制御されスイッチ開閉される設置電極を通る。帯電インク液滴は制御可能な電場を通り、この電場が各液滴の軌道を調整して液滴をインクの希釈または再循環用の溝かまたは記録用媒体上の特定の位置のいずれかに向かわせ像を形成する。像形成は電子シグナルによって制御する。

【0004】ドロップオンデマンドシステムにおいては、液滴は、例えば、デジタルデータ信号によって制御される圧電装置、音響装置または熱的方法によって生

出される。インク液滴は記録媒体上に存在させる必要のない限り像形成装置ノズルを通して形成され発出されることはない。

【0005】ドロップオンデマンドシステムは、インクの回収、帯電または偏向操作を必要としないので、連続流タイプよりも簡単である。ドロップオンデマンドシステムには3つのタイプがある。1つのタイプのドロップオンデマンドシステムは1端にノズルを有し他端近くに圧力パルスを生ずるための調整された圧電トランジューサーを有するインク充填チャンネルまたは通路を有する。このトランジューサーの比較的大寸法は高解像力プリンティングに必要なノズルの間隔接近を妨げ、また、このトランジューサーの物理的制限は低インク液滴速度を与える。低液滴速度は液滴速度変化と方向性の許容度を由々しく消失させ得え、かくしてシステムの高品質コピーを生ずる能力を低下させ、またプリンティング速度も低下させる。インク液滴を発出させるのに圧電装置を用いるドロップオンシステムもまた低解像力の不利益を生ずる。第2のタイプのドロップオンデマンドインクジェット装置は高周波数および高解像力で操作し得る音響インクプリンティングとして公知である。このプリンティングは圧電トランジューサーによって起生された平坦波の音を照射した球状レンズによって形成された焦点付音響ビームを用いる。表面から反射したこの焦点付音響ビームは液体表面上に圧力を加え、小インク液滴を像形成基体上に発出させる。水性インクをこのシステムにおいては使用し得る。

【0006】第3のタイプのドロップオンデマンドシステムは熱インクジェットまたはバブルジェットとして公知であり、高速液滴を生じ極めて近間隔のノズルを可能にする。このタイプのドロップオンデマンドシステムの主要コンポーネントは一緒にノズルを有しノズル近くに発熱抵抗体を有するインク充填チャンネルである。デジタル情報を表わすプリンティング信号はオリフィスまたはノズル近くの各インク通路内の抵抗層（抵抗体）中に電流パルスを発生させ、抵抗体のすぐ近くのインクを周期的に加熱せしめる。インクの瞬間的な加熱はバブルの発生と殆んど同時にインクの蒸発をもたらす。オリフィス内のインクはバブルが膨張するにつれオリフィスから推進液滴として高速で押出される。インクの水力学的運動が断続的に加熱し次いで冷却したのちに停止したとき、次のインク発出過程が再び開始状態にある。熱発生バブルによる液滴発出システム、普通、“バブルジェット”システムと称されるシステムの導入により、ドロップオンデマンドインクジェットプリンターは連続流システムよりも低コストの装置を与え、また、実質的に同じ高速プリンティング能力を有している。

【0007】バブルジェットシステムの操作順序はインクシステム充填チャンネル内の抵抗層を通る電流パルスに始まり、その抵抗層は上記チャンネルのオリフィスま

たはノズルに近接している。熱は抵抗体からインクに伝導する。インクはその通常の沸点よりもはるかに過熱状態になり、水性インクにおいては、280℃周辺またはそれ以上のバブル核形成およびバブル形成のための臨海温度に最終的には達する。一度核形成し膨張すると、バブルまたは水蒸気がインクをヒーターから熱的に隔離し、もはや、熱はインクに加えられない。このバブルは、加熱時の圧力増加により、通常の沸点よりも過剰に貯えられた熱のすべてが拡散してしまうかあるいは液体を蒸気（蒸発熱により熱を除去する）に転化するのに使用されるまで急速に膨張する。バブルの膨張はインク液滴をヒーターのすぐ上または側面にあるノズルから押出し、過剰の熱が消去する圧力によって除去されるとすぐに、バブルは抵抗体上で崩壊する。この時点で、抵抗体は電流パルスが終るのでもはや加熱されず、バブル崩壊とは同時に、液滴は高速で記録媒体に向う方向に推進される。引続いて、インクチャンネルは毛管作用により再充填し次の繰返しの熱インクジェット過程に備える。このバブル形成および崩壊順序全体は約30ミリ秒以内で起る。ヒーターは再加熱されてインクを100〜2,000ミリ秒の最小ドウェルタイムでチャンネルから発生し何らの力学的再充填問題を生ずることなしにチャンネルを再充填可能にする。

【0008】公知のインクジェットインク組成物は水または水と水溶性または水混和性有機溶媒との混合物のようなインクベヒクル中に可溶性の染料を一般に含む。これらインクの着色剤は顔料よりもむしろ可溶性染料である。可溶性染料を含むインクは貧弱な水堅牢性、貧弱な光堅牢性、溶媒蒸発および染料溶解性の変化の結果としての噴射チャンネルの閉塞、染料結晶化、プリントを平坦紙上に形成したときのインクブリーディング（にじみ）、貧弱な熱安定性、化学的不安定性、酸化容易性および低液滴速度のような多く問題を示し得る。さらに、インク中に含有させたインクの多くは潜在的に変異原性である。これらの問題はインク調製物中で使用する染料の幾つかを不溶性の顔料と置換えることによって最小化し得る。一般的には、顔料は、良好な水堅牢性、良好な光堅牢性、良好な像濃度、熱安定性、酸化安定性、中間色インク混合性を示す能力、コーティング/処理紙および平坦紙の両方との適合性、および非変異原性のような染料に対比しての優れた特性を有する。

【0009】着色剤として顔料粒子を含有するインクジェットインクは公知である。例えば、Dunn, "water proof Carbon Black Ink for Ink Jet Printing", Xerox Disclosure Journal, Vol. 4, No. 1 (1979)においては、インクジェットプリンティング用のブラックインクが開示されている。このインクは耐水性アクリルポリマーバインダーを、インクジェットインク中に、インク組成物が約9重量%のカーボンブラック、約2重量%のアニオンポリマータイプの分散剤、約5重量%のポリ

エチレングリコール、約8重量%のカーボンセット (Carbon set) 514H、および約76重量%のアンモニウム化蒸留水とを含むように含有させることによって調製している。十分な水酸化アンモニウムをインクに加えてpHを8.5に調整している。上記論文によれば、このインク組成物は連続方式でのインクジェット操作に特に適している。

【0010】さらに、米国特許第4,597,794号はインク液滴を形成させ像受入れ材料上にこの液滴を用いて記録することを含むインクジェット記録方法を開示しており、このインクは顔料の微細粒子を親水性および疎水性の構成部分の両方を有するポリマーを含有する水性分散媒中に分散させることによって調製している。親水性部分はカルボン酸基、スルホン酸基、硫酸塩基等の親水性構成成分を導入した主として付加重合性ビニル基を有するモノマーのポリマーからなる。顔料粒度は数ミクロン〜数百ミクロンであり得る。開示されたインク組成物はまた界面活性剤、塩類、樹脂等の添加剤も含み得る。

【0011】米国特許第3,705,043号は水性媒体中に高赤外線吸収性着色成分と脂肪族ポリオール、脂肪酸ポリオールのアルキルエーテル誘導体またはこれらの混合物の形のヒュメクタントとを含むジェットプリンティングに適するインクを開示している。赤外線吸収性成分は高赤外線吸収性水溶性染料、水分散カーボンブラックの溶液およびこれらの混合物であり得る。さらに、米国特許第3,687,887号は1〜5重量%の溶解スチレン-無水マレイン酸樹脂、3〜20重量%のグリコールエーテル、および4重量%までの懸濁液中のカーボンブラック、1〜4%の溶液中の整色染料またはその両方、さらに、色味染料のような添加剤とを含有する水性系を含むフィルムベース上への用途を有するインクジェットインクを開示している。この米国特許の実施例1はカーボンブラックとグリコールエーテルを含有する一般的なインク組成物を開示しており、そのグリコールエーテルはエチレングリコールタイプのエーテルであり得る。さらに、特開昭59-93765号はインクジェットプリンター用の記録用液を開示している。この公報に開示されているインクはインクジェットヘッドへのダメージを防止するために250℃以上の温度で溶解安定性であるように設計されており、染料、水のような溶媒、有機溶媒、任意成分としての表面張力調節剤、粘度調節剤、および他の添加剤を含む。ある量のC.I.フッドブラック2を着色剤として用い、液中に0.5〜15重量%の量で存在している。

【0012】米国特許第4,273,847号は各々の粒子が分散させた着色剤を含む可溶性樹脂からなる本体部分と核本体部分の表面上の実質的に全体にありインクの5〜10重量%を構成するカーボンブラックであり得る導電性物質とを有する小粒径の粒子を含むプリンティングインクを開示している。このインクはバルス型電気プリンテ

イングでの使用に適する。

【0013】さらに、米国特許第4,530,961号はアルカリ金属またはアンモニウムカルボン酸塩含有ポリアクリレート親水性モノマーでグラフト化したカーボンブラックの水性分散液を開示しており、この分散液はインクジェットインク製造用として使用し得る。この分散液は約1〜15重量%のカーボンブラック含有量において約2〜約30センチポイズの粘度を有する。この分散液はまたある種の界面活性剤、湿潤剤、染料、モールド抑制剤、酸素吸収剤、緩衝剤、pH調整剤および粘度調整剤を含有し得る。組成物中に含有させたカーボンブラック粒子はこれら粒子を1〜50ミクロンメッシュのフィルターを容易に通過させる粒度を有する。この米国特許の実施例9は上記カーボンブラック懸濁液を含有する3種の可能性あるインク組成物を開示している。さらに、第1欄43〜46行において、この米国特許は疎水性スチレンをカーボンブラックにグラフトさせることは公知であるとしている。

【0014】芳香族スチレン酸塩の界面活性剤としての使用もまた公知である。例えば、米国特許第2,629,697号はアルキルアリアルスチレン酸ナトリウム、液体炭化水素および脂肪族ヒドロキシ化合物とを含み、また任意成分として水も含有する液体組成物を開示している（該米国特許の記載はすべて参考として本明細書に引用する）。上記化合物はエマルジョンタイプのクリーニング用化合物として有用である。さらに、米国特許第2,335,505号は水と水混和性有機溶媒との混合物中に溶解させたアルカリ金属ケイ酸塩を含むタイポグラフィプリンティング（活版印刷）用インクベヒクルを開示している（該米国特許の記載もすべて参考として本明細書に引用する）。さらに、米国特許第3,844,994号は親油性相と、1種以上の多価アルコール、界面活性剤およびポリスチレンスルホン酸塩を含む親水性油とを含む安定なエマルジョンであるリトグラフプリンティング法において有用なインク調製物を開示している（該米国特許の記載もすべて参考として本明細書に引用する）。

【0015】

【発明が解決せんとする課題】公知のインクはその意図する目的には適するけれども、顔料粒子を着色剤として含有するインク組成物が求められている。さらに、顔料粒子を水性媒体中に安定に分散させたインク組成物が求められている。また、インクジェットプリンティングに適するインク組成物が求められている。さらに、連続インクジェットプリンティング法およびドロップオンデマンド法のようなインクジェットプリンティング法で用いたとき、平坦紙、および処理紙、透明体、プラスチックおよび織布のような各種の基体上に高品質像を形成するインク組成物が求められている。また、形成させた像が優れた像鋭敏性、光堅牢性、水堅牢性および光学濃度、並びにフェーザリング（毛羽立ち）の不存在および

固形像領域におけるまだら (mottling) の不存在を示すインクジェットプリンティングシステムでの使用に適するインク組成物が求められている。さらにまた、導電性顔料粒子を含有し、インク液によって形成させた像が導電性であり、非導電性基体上に導電性の像またはパターンの形成を可能にするインク組成物が求められている。また、無毒で非変異原性であるインク組成物が求められている。また、5センチボイズ以下の低粘度を示すインクジェットプリンティングに適するインク組成物が求められている。さらに、平均直径3ミクロン以下好ましくは1ミクロン以下の顔料粒子を含有するインク組成物が求められている。さらに、種々の平均紙上で1.20以上の光学濃度を有する像を形成し得るインク組成物が求められている。

【0016】本発明の目的は前述の利点を有するインク組成物を提供することである。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明の上記および他の目的は水性液体ベヒクルと表面に重合ビニル芳香族塩を結合させた顔料粒子とを含むインク組成物を提供することによって達成される。1つの実施態様においては、重合ビニル芳香族塩は化学結合またはグラフト化によって顔料粒子表面に結合させる。もう1つの実施態様においては、重合ビニル芳香族塩は顔料粒子表面に吸着によって結合させる。本発明のもう1つの実施態様はインクジェットプリンティング装置に水性液体ベヒクルと表面に重合ビニル芳香族塩を結合させた顔料粒子とを含むインク組成物を装填し、このインクを液滴で像形成パターンで基体上に発出させそれによって像形成させることを特徴とする方法に関する。

【0018】本発明のインク組成物は液体ベヒクル中に修飾顔料粒子を含む。液体ベヒクルは水だけからなり得、あるいは水と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、アシド、エーテル、カルボン酸およびその塩、エステル類、アルコール類、オガノスルフィド類、オルガノスルホキド類、スルホン類、アルコール誘導体、ブチルカルビトールまたはセロソルブのようなヒドロキシエーテル誘導体、アミノアルコール、ケトン、多価電解質、および他の水溶性または水混和性物質、並びにこれらの混合物のような水溶性または水混和性有機成分との混合物を含み得る。水と水溶性または水混和性有機液体との混合物を液体ベヒクルとして使用する場合、水対有機比は典型的には約100:0~約40:60好ましくは約97:3~約50:50である。液体ベヒクルの非水成分は水の沸点(100℃)よりも高沸点を有するヒューメクタントとして一般に機能する。液体ベヒクルはインク中で顔料粒子のエマルジョンまたはコロイド状態濁液を与えるべきであり、また、イ

ンクをインクジェットプリンティング法で使用する場合には、所望のインクジェットプリンティング速度を与え得る蒸発特性を有すべきである。本発明のインク組成物においては、液体ベヒクルは一般に約80~約99.8重量%好ましくは約90~約99重量%の量で存在する。

【0019】また、本発明のインク組成物には顔料粒子も含有させる。顔料はブラック、シアン、マゼンタ、イエロー、レッド、ブルー、グリーン、ブラウン、およびこれらの混合物等であり得る。適当な顔料の例には、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック; ラベン (Raven) 5250、ラベン 5750、ラベン 3500 およびコロニア社から入手できるその他の同様なカーボンブラック製品、レーガル (Regal) 330、ブラックパールL、ブラックパール1300、およびキャボット社よりその他の同様なカーボンブラック製品; デグッサ社より入手できるデルッソール (Derussol) カーボンブラック分散液のようなデグッサカーボンブラックのような種々のカーボンブラック; ノルマンディマゼンタRD-2400 (バウルユーリッヒ社)、バリオゲンバイオレット5100 (BASF社)、バリオゲンバイオレット5890 (BASF社)、パーマネントバイオレットVT2645 (バウルユーリッヒ社)、ヘリオゲングリーンL8730 (BASF社)、アーギル (Argyle) グリーンXP-111-S (バウルユーリッヒ社)、プリリアントグリーントナーGR0991 (バウルユーリッヒ社)、ヘリオゲンブルーL6900、L7020 (BASF社)、ヘリオゲンブルーD6840、D7080 (BASF社)、スダンブルーOS (BASF社)、PVファーストブルーB2G01 (アメリカンヘキスト社)、イルガライト (Irgalite) ブルーBCA (チバーガイギー社)、バリオゲンブルー6470 (BASF社)、スダンIII (マセソン、コレマン、ベル社)、スダンII (マセソン、コレマン、ベル社)、スダンIV (マセソン、コレマン、ベル社)、スダンオレンジG (アルドリッチ社)、スダンオレンジ220 (BASF社)、バリオゲンオレンジ3040 (BASF社)、オルソオレンジOR2673 (バウルユーリッヒ社)、バリオゲンイエロー152、1560 (BASF社)、リトールファーストイエロー0991K (BASF社)、バリオールイエロー1840 (BASF社)、ノババームイエローFG1 (ヘキスト社)、パーマネントイエローYE0305 (バウルユーリッヒ社)、ルモゲンイエローD0790 (BASF社)、スコージェルBL1250 (BASF社)、スコージェルD1355 (BASF社)、ホスタバームピンクE (アメリカンヘキスト社)、ファナルピンクD4830 (BASF社)、シンカシアマゼンタ (デュボン社)、リトールスカーレットD3700 (BASF社)、トルイジンレッド (アルドリッチ社)、スカーレットフォーサーモブラ

ストNSD PSPA (ユギンコールマンオブカナダ社)、E.D. トリジンレッド (アルドリッチ社)、リトルピントナー (バウルユーリッヒ社)、リトルスカーレット4440 (BASF社)、ボンレッドC (ドミニオンカラー社)、ロイヤルブリリアントレッドRD-8192 (バウルユーリッヒ社)、オラセットピンクRF (チバーガイギー社)、バリオゲンレッド3871K (BASF社)、バリオゲンレッド3340 (BASF社)、およびリトルファーストスカーレットL4300 (BASF社) がある。他の顔料もまた使用できる。特に好ましい顔料粒子はポリ芳香族炭化水素含有量約1ppm以下の非変異原性で無毒のカーボンブラック粒子である。

【0020】平均顔料粒径は約0.001~約12ミクロンであり；粒度はできる限り小さくて、好ましくは約3ミクロン以下、より好ましくは約1ミクロン以下であって液体ベヒクル中での粒子の安定なコロイド状態懸濁液を与えかつ小オリフィスノズルを有するインクジェットプリンターでインクを使用するときインクチャンネルの不必要な閉塞を防止すべきである。減少させた粒度はボールミリング、ローミリング、ペイントシーキング、機械的磨砕、沈降法、酸ベースト法等の種々の方法で得ることができる。顔料粒子のビニル芳香族塩での処理の後または各インク成分混合後の遠心および濾過の追加工程も小顔料粒度を確かなものにし得る。高分子ビニル芳香族塩を結合させた顔料粒子は本発明のインク組成物中に任意の有効量、典型的にはインクの約0.1~約15重量%好ましくは約0.5~約8重量%で存在し得る。

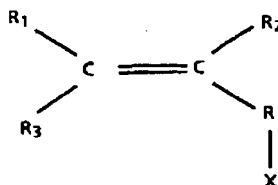
【0021】本発明のインク組成物はまた顔料粒子の表面に結合させた重合ビニル芳香族塩も含有する。本発明のインク組成物中の顔料は修飾されており、顔料粒子の表面に吸着または化学的に結合させたホモポリマーまたはコポリマー（異なるモノマーをビニル芳香族塩モノマーと一緒に用いた場合）の形の重合ビニル芳香族塩を含有する。本発明のインク組成物において適するビニル芳香族塩はフェニル、ナフチル、アントラセニル等のような置換または非置換の芳香族基のような疎水性成分を含有し、これらの芳香族基はカーボンブラック、フタロシアニン誘導体、アンスラキノン誘導体、および他の1個以上の芳香族基を含有する顔料のような有機顔料の芳香族官能基に対して強力な親和性または引力を有する。ビニル芳香族塩の芳香族基は顔料表面上への強力な吸着のための必要な疎水性を与える。ビニル芳香族塩はまた水性ベヒクル中でイオン化して顔料粒子上にイオン性電荷を生成して安定な顔料分散液を与え得る親水性成分も含有する。さらに、ビニル芳香族塩は顔料粒子表面近くで化学反応または重合反応を起して重合したビニル芳香族と顔料粒子表面間に化学結合を生じ得る重合性オレフィン基を一般に含有する。また、顔料粒子表面へ化学的に結合またはドラフト化する代りに、得られた重合ビニル

芳香族塩は、顔料粒子および高分子ビニル芳香族塩構造中の各芳香族基の同じような疎水性の結果として、顔料表面上に吸着させ得る。このようにして修飾した顔料粒子は水性媒体中でイオン性帯電作用および立体的隠蔽力を介して高度のコロイド状態安定性を示す。

【0022】ビニル芳香族塩は下記の化学構造を一般に有する：

【0023】

【化4】



【0024】一般に、Rは典型的には6~約20個の炭素原子を有する芳香族成分であり、フェニル、置換フェニル、ナフチル、置換ナフチル、アンスラセニル、置換アンスラセニル、置換および非置換のピリジニル、キノリニル等のような複素環式芳香環があり、Xはカチオンおよびアニオン成分の両方からなる酸塩官能基である。カチオンの例には、Rb、Cs、K、Na、またはLiのようなアルカリ金属イオン；アンモニウム、フェニルアンモニウム、メチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、エチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、トリメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム等のアルキル置換アンモニウムのような有機置換または非置換アンモニウムイオンがある。アニオンの例にはスルホン酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩、ほう酸塩等があり、スルホン酸塩が好ましい。モノマーの芳香族官能基はと疎水性であり、モノマーと顔料間の親和性を与えるので望ましく、この親和力はモノマーを重合し顔料に化学的に結合させる場合およびモノマーを重合し得られたポリマーを顔料表面上に吸着させる場合の両方において重要である。アニオン成分もまた水性媒体中でモノマーの均質な分布を促進してイオン性電荷反発作用により良好なコロイド安定性を有するグラフト化顔料を与え得る。重合性オレフィンまたはビニル基の置換基R₁、R₂およびR₃は、個々に、水素、典型的には1~約20個の炭素原子を有するアルキル基、フェニルのような典型的に6~約20個の炭素原子を有する芳香族基等から選ばれる。例としては、ビニル（R₁、R₂およびR₃がすべて水素である）、メチルビニル（例えば、R₁が-C₂H₅であり、R₂とR₃は水素である）、エチルビニル（例えば、R₁が-C₂H₅であり、R₂とR₃は水素である）、プロピルビニル（例えば、R₁が-C₃H₇であり、R₂とR₃は水素である）、フェニルビニル（例えば、R₁が-C₆H₅であり、R₂とR₃は水素である）、ブタジエニル（例えば、R₁は-C₄H₉であり、R₂とR

11

、は水素である)等がある。ビリジニル等の複素環基も適している(例えば、 R_1 が $-C_6H_4N$ であり、 R_2 と R_3 は水素である)。芳香族基はアセフタセレン(環状芳香族基)、メトキシフェニル、カルバジル、キノリニル、フェノチアジニル等のような約6〜約20個の炭素原子を典型的に有する。適し得るビニル芳香族塩の1つの例はナトリウムパラスチレンスルホネートであり、これはRがフェニル($-C_6H_5$)であり、Xがスルホン酸ナトリウム塩成分 $Na^+SO_3^-$ であり、オレフィン基が3個の水素置換基を有するところの上記で示した式を有する。この物質はペンシルバニア州ワーリントンのポリサイエンス社より商業的に入手できる。ビニル芳香族塩はまたスルホニクロライド(SO_2Cl_2)、スルホン酸塩化合物または硫酸等と反応させ次いでKOH、NaOH、 NH_4OH またはLiOH等の塩基と反応させるような任意の適当な方法で相応するビニル化合物のスルホン化を行いビニル芳香族塩モノマーを得ることによっても調製し得る。芳香族基のスルホン化の反応は周知であり、例えば、L. F. Fieser, *Experiments in Organic Chemistry*, (ポストン、第3版、1955年)、144頁に記載されており、該文献の記載はすべて参考として本明細書に引用する。

【0025】上記単量体塩は単独で重合させてホモポリマーを調製するかあるいはオレフィン、置換オレフィン、ビニルスルホネート、ビニルエーテル、スチレン等の重合性二重結合を有するもう1つのモノマーと一緒に重合させて芳香族塩を含有するコポリマーを調製することができる。さらに、上記単量体塩はナトリウム、カリウム、リチウム、アンモニウム等のビニル芳香族スルホン酸塩、またはP-ビニル安息香酸、スチレンスルホン酸、ビニルナフタレンスルホン酸、ビニルアントラセンスルホン酸、ビニルカルバゾールスルホン酸等の成分の塩と共重合させてコポリマーを調製することもできる。得られたポリマーは可溶性であるかあるいはインク組成物で使用する液体ベヒクル中で安定な分散体を形成し得るべきである。

【0026】ビニル芳香族塩は、ものモノマーを、水系中に、修飾すべき微細顔料粒子とナトリウム、カリウムまたはアンモニウムの過硫酸塩、ジイソプロピルベンゼンモノヒドロパーオキシド、アソイソブチルアラミン・2HCl およびそのアダクト、ヒドロラーオキシド($HOOR$)、アルキルヒドロパーオキシド($ROOR$ 、Rはアルキルである)等の水溶性フリーラジカル開始剤との存在下に、真空、窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性雰囲気下でナトリウムラウリルサルフェート、アイゲパル(Igepal) CO-530のような分散剤の存在または不存在下に導入することによって重合させることができる。重合反応速度は重合性モノマーの反応性、重合温度、不純物濃度、連鎖停止物質、フリーラジカル開始剤(または触媒)濃度、反応時間等のような多くの要因に

12

よって調節する。顔料粒子の化学修飾は先ず顔料ラジカルを調製し、次いで、このラジカルが重合プロセスにより単量体塩と反応することによりあるいは先ず単量体塩を重合させて生長反応性の高分子ラジカル鎖を調製し、このラジカル鎖をその後顔料粒子上の表面官能基で終端させることによって得い得る。例えば、フリーラジカル開始剤はモノマーを重合し得、得られた重合体塩は次いでフェノキシ、アミノ、チオール、スルフィド等のような顔料の任意の反応性官能基で終端させて化学修飾顔料を得ることができる。また、フリーラジカル開始剤は顔料と反応してその後ビニル芳香族塩と重合するかあるいは修飾用モノマーを含有する生長反応性オリゴマーと終端反応する顔料ラジカルを生成することができるビニル芳香族塩の重合を顔料表面上で終端させる場合、重合体塩は顔料粒子表面上に化学的に結合するかグラフト化する。重合を顔料表面で終端させない場合、高分子塩はその芳香族成分の顔料粒子に対する疎水性親和力の結果として顔料表面上に吸着される。結合高分子塩は顔料粒子用の分散剤または安定剤として作用し水性媒体中でのその安定性を向上させる。修飾顔料粒子は一般に修飾顔料粒子の約5〜約99重量%好ましくは約10〜約90重量%の量の顔料と修飾顔料粒子の約1〜約95重量%好ましくは約10〜約90重量%の量のポリマーとを含む。修飾粒子は本発明のインク組成物中に一般に約0.01〜約15重量%好ましくは約1〜約10重量%の量で存在する。

【0027】本発明のインク組成物は顔料以外に染料着色剤も含有し得る。顔料を単独の着色剤として使用するときは、基体上で形成されたプリントのカラーは顔料のカラーに限定される。顔料着色インクで形成させた像のカラーの修正を望む場合、インク組成物の液体ベヒクルに可溶性の染料または染料混合物を顔料と一緒に使用できる。像のカラーバランスと最適の光学濃度はインク調製物の着色剤として適当な染料系と適当な顔料系とを用いることによって達成される。適当な染料には、フードブラックNo. 2、フードレッドNo. 40、フードブルーNo. 1、フードイエローNo. 7等のようなフード染料類;FD&C染料;銅フタロシアニン、テトラナトリウム塩、テトラアンモニウム塩、テトラカリウム塩、テトラリチウム塩等のようなフタロシアニン誘導体のテトラスルホン酸塩;バーナシッドレッド2BMN;ポンタミンプリリアントボンドブルーA;BASFX-34;カロリナカラーアンドケミカル社より入手できるカロダイレトタークオイスFBLスバラコンク(ダイレクトブルー199);モーベイケミカル社より入手できるスペシャルファーストタークオイス8GLリキッド(ダイレクトブルー86);クロンプトントアンドノールズ(Knolls)社より入手できるイントラボンドリキッドタークオイスGLL(ダイレクトブルー86);アルドリッチケミカル社より入手できるチブラクロンプリリアントレ

ッド38-A (リアクティブレッド4) ; パイラム社より入手できるドリマレンブリリアントレッドX-2B (リアクティブレッド56) ; モーベイケミカル社より入手できるレバフィックスブリリアントレッドE-4B ; モーベイケミカル社より入手できるレバフィックスブリリアントレッドE-6BA ; ICIアメリカ社より入手できるプロシオンレッドH8B (リアクティブレッド31) ; パイラム社より入手できるパイラムサーチファイドD&Cレッド#281アシッドレッド92) ; クロンプトン&ノーズル社より入手できるダイレクトブリルピンクBグラウンドクリュード ; サンド社より入手できるカータゾールイエロー-GTFプレスケーキ ; サンド社より入手できるタートラジンエクストラコンク、(FD&Cイエロー#5、アシッドイエロー-23) ; カロリナカラー&ケミカル社より入手できるカロダイレクトイエローRL (ダイレクトイエロー86) ; ザンド社より入手できるカータゾールイエロー-GTFリキッドスペシャル110 ; トリコン社より入手できるD&Cイエロー#10 (アシッドイエロー-3) ; トリコン社より入手できるイエローシェード16948 ; BASF社より入手できるバサシッドブラックX34 ; サンド社より入手できるカータブラック2GT ; ネオザボンレッド492 (BASF社) ; オラゾールレッドG (チバーガイギー社) ; ダイレクトブリリアントピンクB (クロンプトン-ノーズル社) ; アイゼンスピロンレッドC-BH (ホドガヤカガク社) ; カヤノールレッド3BL (ニッポンカヤク社) ; レバノールブリリアントレッド3BW (モーベイケミカル社) ; レバデームレモンイエロー (モーベイケミカル社) ; スピリットファーストイエロー-3G ; アイゼンスピロンイエロー-C-GNH (ホドガヤカガク社) ; シリウススプラインイエローGD167 ; カータゾールブリリアントイエロー-4GL (ザンド社) ; ベーガゾールイエロー-CGP (チバーガイギー社) ; オラゾールブラックRL (チバーガイギー社) ; サビニルブラックRLS (ザンド社) ; ダーマカーボン2GT (ザンド社) ; ピラゾールブラックBG (ICI社) ; モーファーストブラックコンクCA (モルトン-チオコール社) ; ダイアゾールブラックRNキュアド (ICI社) ; オラゾールブルー-GN (チバーガイギー社) ; サビニルブルーGLS (ザンド社) ; ルキシオールブルー-MBLN (モルトン-チオコール社) ; セブロンブルー-5GMF (ICI社) ; パサシットブルー-750 (BASF社) 等がある。染料または染料混合物は一般に液体ベヒクル中に可溶性であり、任意の有効量で存在する。典型的には、染料は0~約15重量%好ましくは0~約10重量%の量で存在する。

【0028】他の添加剤も本発明のインク組成物中に存在し得る。例えば、修飾顔料粒子のコロイド状安定性はインクへの1種以上の分散剤、界面活性剤または湿潤剤

の添加によってさらに促進できる。これらの添加剤はカチオン、アニオンまたはノニオンタイプであり得る。適当な界面活性剤、分散剤または湿潤剤にはW.R. グレースアンドカンパニー社より入手できるダクサッド (Daxad) 11、11KLS、19および19K等のナフタレンスルホン酸塩とホルムアルデヒドのコポリマー ; ダイアモンドシャムロック社より入手できるロマール (Lomar) Dシリーズ ; ポリサイエンス社より入手できるビニル芳香族塩 ; タモール (Tamol) SN、タモールLG ; ロームアンドハース社より入手できるトリトン (Triton) シリーズ ; GAF社より入手できるアイゲパール (Igepal) シリーズ ; タージドール (Tergitol) シリーズ ; エチレングリコールのような水相溶性溶媒および他の商業的に入手できる界面活性剤がある。これらの界面活性剤、分散剤および湿潤剤は一般に顔料の0~約40重量%好ましくは0~約30重量%の量で存在する。界面活性剤、分散剤または湿潤剤はビニル芳香族塩によって占められていない顔料粒子の表面上をコーティングまたは表面上に吸着して帯電種を生成し、さらにまた、立体的隠蔽力を与えて顔料粒子を分散し、それによってより安定なコロイド状分散液を与え得る。

【0029】高分子添加剤もまた本発明のインクに添加してインク組成物の粒度および顔料粒子の安定性を向上させかつ粒子の凝集および沈降速度を減じ得る。アラビアゴム、ポリアクリレート塩、ポリメタクリレート塩、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシサイド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリジノン、ポリビニルエーテル、スターチ、ポリアクリルアミド、リンニンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩とホルムアルデヒドのコポリマー、多糖類等のような水溶性ポリマーは水又は水と水混和性有機液体のような水性液体ベヒクル中での顔料粒子の安定化において特に有用である。高分子安定剤は本発明のインク組成物中に0~約10重量%好ましくは約0~約5重量%の量で存在し得る。

【0030】本発明のインク組成物への他の任意の添加剤には、約0.0001~約4重量%好ましくは約0.01~約2.0重量%の量で存在するドウィシル (Dowicil) 150、200および75、安息香酸塩、ソルビン酸塩等の殺生剤 ; 0~約70重量%好ましくは約3~約40重量%の量で存在するエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、N-メチルピロリジノン、ヒドロキシエーテル、エーテル、アミド、環状アミド、スルホン、スルホキシド、ケトン、ラクトン、エステル、アルコール等のようなヒューメクタント ; 0~約10重量%好ましくは0~約5重量%の量で存在するBHT、2、6-ジ-tert-ブチルフェノール等のフェノール誘導体、ビタミンE等のトコフェロール誘導体、芳香族アミン、アルキルおよび芳香族スルフィド等のよう

な抗酸化剤；0～約10重量%好ましくは約0.001～約5重量%の量で存在する酢酸、リン酸、ほう酸、硫酸、硝酸、塩酸等の酸、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化アンモニウム、トリメチルアミン、エタノールアミン、モルホリン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン等の塩基、リン酸塩、カルボン酸塩、亜硫酸塩、アミン塩等のようなpH調節剤；約0.001～約5重量%好ましくは約0.01～約3重量%の量で存在するナトリウムラウリルサルフェート、N,N-ジエチル-m-トルアミド、シクロヘキシルピロリジノン、ブチルカルビトール等の乾燥促進剤；0～約10重量%好ましくは0～約5重量%の量で存在するナトリウムラウリルサルフェート、ナトリウムオクチルサルフェート等の表面張力調整剤；約0.001～約15重量%好ましくは約0.001～約10重量%の量で存在するアルコール、ナトリウムラウリルサルフェート、エステル、ケトン等インク浸透剤；および0～約10重量%好ましくは0～約15重量%の量で存在するポリエチレンイミン、ポリエチレンイミンで変性したエチレンオキシドおよびプロピレンオキシド等のような水堅牢性および光堅牢性を改良するための添加剤がある。記録用液体の粘度は一般に約1～約10センチポイズ（25℃で測定して）であり、好ましくは約3センチポイズ以下である。

【0031】本発明の顔料修飾物は使用する顔料または顔料混合物を使用する本発明の単量体ビニル芳香族塩と水中（好ましくは蒸留または脱イオン水）で混合することによって調製できる。必要に応じて、W.R. グレース社のダクサッド (Daxad) シリーズ (ダクサッド19、19K、11、11KLS) の5員、ロマルD、ロマルW等のロマル (Lomar) シリーズの1員、アイゲパール CO540のようなアイゲパール (Igepal) シリーズの1員、タモールSN等のタモール (Tamol) シリーズの1員、トリトン100等のトリトンシリーズの1員、ナトリウムパラステレンスルホネート等のようなビニル芳香族塩、およびエチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のグリコール誘導体のような有機液体のような潤滑剤を混合物中に約0.1～約50重量%の量で存在させて顔料を水性媒体中で湿潤させ得る。湿潤化は顔料を分離させて修飾のための均質な水性分散体を調製する。次いで、この混合は、例えば、ボールミル中一般に約1～約40℃の低温で入れることによって磨砕する。この低温は一般に室温よりも低い約0℃よりも高い適当な温度の水または他の任意の適当な液のような循環冷媒を含有するジャケットで囲むことによるような外的冷却によって維持できる。冷却は単量体ビニル芳香族塩を、早期に重合させるか終端させることなしに、顔料の分散に用いた場合に特に望ましい。磨砕は電氣中または不活性雰囲気下で行い得る。磨砕は一般に約0.25～約48時間続

け、これにより、顔料の粒度を平均粒径で約0.0010～約20ミクロンの所望範囲に低減させる。

【0032】磨砕の後、過硫酸カリウム、過酸化水素、アルキルヒドロパーオキシド、アゾイソブチリルニトリル誘導体またはアゾイソブチリルアミン・2HCl 誘導体等のような水溶性フリーラジカル重合開始剤を混合物に用いるビニル芳香族塩の重量基準で約0.001～約40重量%の量で加える。添加する開始剤の量は顔料上にグラフトさせるべきモノマーの所望鎖長、顔料および系中の不純物の量によって決定する。例えば、系中に存在する多量の開始剤は一般に低分子量の比較的短鎖のポリマーを与え、一方、少量の開始剤は高分子量の比較的長鎖のポリマーを生成させる。同様に、不純物が混合物中に殆んどまたは全くないときは、不純物が混合物中に存在するときよりも少量の開始剤しか必要としない、何故ならば、不純物は生成するポリマーの連鎖を集結させる傾向にあるからである。重合は真空または不活性雰囲気下で重合条件、モノマーの反応性および系中の不純物量にもよるが一般に約0.25～48時間で行い得る。例えば、比較的少量の開始剤および/または比較的高量の不純物を含有する系は多量の開始剤を含有しおよび/または不純物を殆んどまたは全く含有しない系よりも長反時間時間を必要とするであろう。反応条件によって、グラフト化物質の重合度（即ち、ポリマー鎖中に一緒に結合したモノマー単位の数）は変化し得る。重合過程は異なる方法によっても実施できる。例えば、モノマーを顔料とミリング段階で一緒に混合する。次いで、フリーラジカル開始剤と追加のモノマー（必要ならば）とをミリングした顔料分散体に加えて重合を起すことができる。また、2段階重合法も顔料を修飾するのに用い得る。この方法においては、ビニル芳香族塩モノマーを先ずフリーラジカル開始剤により部分的に重合させ、次いで、この部分重合混合物に修飾すべき顔料を追加のモノマーとフリーラジカル開始剤（必要ならば）と一緒に添加してさらなる反応とグラフト化を行い得る。2段階重合法のもう1つの変形においては、ビニル芳香族塩を先ず顔料の存在下にフリーラジカル開始剤により重合させ、その後、追加の必要なモノマーとフリーラジカル開始剤を重合の第2段階の反応混合物に加える。重合ビニル芳香族塩は顔料粒子の表面全体に亘って均一に分布することが望ましい。高重合度は顔料粒子の一部のみを選択的に修飾し粒子間にビニル芳香族塩の不均一な分布を生じ恐らく後で製造するインク組成物に高粘度をもたらし得る。極めて低い重合度は貧弱な顔料安定性を与え得る。最適の重合度（即ち、各ポリマー中のモノマー単位の最適数）は約2～約150であると考えられる。典型的な重合反応温度は一般に約20℃～約120℃であるが、温度はこの範囲外であっても良い。

【0033】重合を終えたのち、不純物、不要な副生成物および過剰の出発物質を、得られた修飾顔料粒子を蒸

留水または脱イオン水で洗浄し次いで遠心し（好ましくは約1000〜約9000R.P.M.で）、上清を除去して修飾顔料を単離する。このプロセスを必要な回数、通常は1〜5回繰返して不要なイオン性不純物を除去する。

製後、修飾顔料粒子を水、ヒューメクト、界面活性剤、殺生剤、緩衝剤、抗酸化剤、分散剤、pH調整剤等の必要なインク組成物のすべてを含有する所望の液体ベヒクルと十分に（音波処理ありまたはなしで）混合する。

【0034】次に、混合物を、必要に応じて、1/2インチ（1.27cm）のチップを備えたブロンソニファイヤー（ソニケーター）モデル450のような超音波装置を用いて音波処理または均質化してインク組成物内で各成分の均一な分散を確実にすることができる。続いて、インクを約1000〜約7000R.P.M.の高速で約5〜約90分間遠心して安定化されていない顔料粒子（または貧弱にグラフト化された顔料粒子または大顔料粒子）を除去し得る。遠心後、インクをデカンテーションし、フィルター（このフィルターは10ミクロン以下好ましくは1.2ミクロン以下（0.8ミクロン、0.65ミクロン、0.45ミクロン、0.22ミクロン、0.1ミクロン、0.05ミクロン、および0.025ミクロンのような）の孔サイズを有する）で加圧下または無圧で濾過して大粒子を除去し良好なコロイド状安定性を得ることができる。

【0035】本発明はまたインクジェットプリンターによるプリント像の形式方法も包含する。その方法は本発明のインク組成物をインクジェットプリンティング装置に装填し、インクの液滴を適当な基体上に像形成パターンで発射させ、それによって基体上に像を形成させることを含む。連続タイプおよびドロップオンデマンドタイプのような前述の任意インクジェット装置を用いて本発明のインク組成物によって像を形成させ得る。本発明のインク組成物は、アッシュダウン4024DP、コートランド4024DP、チャンピオン4024DP、ゼロックス4024D.P.グリーン、ゼロックス4024D.P.ピンク、ゼロックスD.P.イエロー等のようなゼロックス4024紙、ゼロックス4200紙、ゼロックス10シリーズ紙のような平坦紙；カナリー罫線紙、罫線ノートブック紙；ギルバート25%コットンボンド紙、ギルバート100%コットンボンド紙のボンド紙およびストラスモアボンド紙のようなボンド紙；シャープコンパニーシリカコーテッド紙、ジュージョー紙のようなシリカコーテッド紙；ゼロックス3R3351、テトロニクスインクジェット透明体は、アークライトインクジェット透明体等の透明材料；織布、織物製品、プラスチック、高分子フィルム；金属のような無機材料および木材等のような広範な種々の基体上に像を形成するのに使用できる。

【0036】本発明のインク組成物は、特にインクジェ

ットプリンティング法で用いた場合に有意な利点を示す。例えば、本発明のインクで形成させた像は、典型的に、一般に約95%以上の高光堅牢性を示し、一般に約95%以上の高水堅牢性を示し、一般に平坦紙基体上で約1.0〜約1.45の光学濃度単位のまたシリカコーテッド紙上で約1.2〜約1.78光学濃度単位の高光学濃度を示し、さらに、300スポット/インチ以上の解像力が容易に得られるような高解像力を示す。高水堅牢性、高光堅牢性および解像力の利点はすべて平坦紙基体上で得ることができる。

【0037】

【実施例】本発明の特定の実施態様を以下に詳細に説明する。これらの実施例は例示を目的とし、本発明をこれらの実施態様で示した材料、条件、またはプロセスパラメーターに限定するものではない。すべての部およびパーセントは特に断らない限り重量による。

【実施例1】1A. 重合前の顔料分散液の調製：カーボンブラック（ラベン5250ピース形、コロムビアケミカル社より入手、60g）、ナトリウムパラスチレンスルホン酸塩（モノマー、また、カーボンブラックの湿潤剤としても機能、ポリサイエンス社より入手、12g）および蒸留水（228g）を、1500gの1/8インチ（3.175mm）径ステンレススチール球を含有するアトライター（除熱用の冷却ジャケットを備えたユニオンプロセスコンパニーモデルOV-1）にミリングしながら分割的に加えた。アトライターは53〜55ポルトで操作した。約8時間のミリング後、顔料分散液をアトライターから分割的水希釈により取出して（分散液を取出すのに加えた蒸留水の総量120g）、単量体ナトリウムパラスチレンスルホン酸塩を含有する水中カーボンブラック顔料粒子分散液400g（95%回収率）を回収した。

【0038】1B. 重合方法および顔料分散液の処理：マグネチックスタラー、温度計、ガスバブラー、滴下ロー、および真空系および不活性ガス系への連結部を備えた3つ口フラスコに、1Aで調製した112gのカーボンブラック顔料分散液（16gのカーボンブラックと3.2gのモノマーとを含有している）とビニル芳香族塩モノマー（ナトリウムパラスチレンスルホネート）溶液（10gの蒸留水中1.6gのモノマー）とを加えた。過硫酸カリウムのフリーラジカル開始剤溶液（40mlの蒸留水中1.57g）を滴下ローにより導入した。次いで、フラスコを排気し、アルゴンで数回バージして空気を除去し最後はアルゴンで満した。混合物を70℃の油浴（温度コントロール装置でコントロールした）中で一夜（16時間）重合させ次いで混合物を加熱して2時間リフラックスさせた。得られた重合ナトリウムパラスチレンスルホネートをグラフトさせたカーボンブラックの分散液をその後不活性雰囲気下で室温に冷却させた。続いて、顔料分散液のpHを1.86から7.2に0.5モルの

水酸化カリウム溶液を加えることによって調整した。次いで、分散液を5500R.P.M.で30分間遠心し、未反応モノマー、副生成物および不要水溶性物質を含有する上清を固形顔料から除去した。その後、顔料を蒸留水に再分散させ、5500R.P.M.で1時間遠心し、その後、不要電解質、不要モノマーおよび不純物を含有する上清を顔料からデカンテーションにより除去した。次いで、16gの精製修飾カーボンブラックを152gの蒸留水に加えて修飾顔料の分散液(168g)を得た。

【0039】1C. インクの調製: 1Bで調製した修飾顔料分散液の84gに、攪拌しながら、エチレングリコール(40g)、殺生剤(ドウィシル200、0.08g)、3.2gの水(20重量%ナトリウムラウリルサルフェート溶液(デュボン社から入手したデュボノールMeドライで調製; 3.2gの溶液は0.64gの固形ナトリウムラウリルサルフェートを含有していた)、および蒸留水(37.7g)を加えた。得られたインク混合物を攪拌し、1/2インチ(1.27cm)チップを備えたブロンソニソニケーター(ソニファイヤーとしても知られている)で10分間均質化した。続いて、液体混合物を30分間5500R.P.M.で遠心し、懸濁インクをデカンテーションし、5ミクロンおよび3ミクロンの各フィルターを容易に濾過させた。このインク組成物は25℃で測定したとき4.19センチポイズ(c.p.)の粘度を示した。

【0040】1D. プリントの形成: 1Cで調製したインク組成物を48ジェットプリントヘッド(約300スポット/インチの解像力)を備えた熱インクジェットプリンティング試験装置のインクカートリッジ中に装填した。ヒーターに加えた電圧は2~3ミリ秒のパルス長で30~42ボルトの範囲であった。プリントヘッドから発生させる前のインクを収容するインク貯槽を像形成工程中10~60℃の温度に維持した。極めて良好な像がゼロックス10シリーズ紙およびゼロックスステアヘッド紙のような平坦紙上にこの熱インクジェットプリンティング装置で得られた。特に、これらの像は乾燥させた後優れた水堅牢性を示し、ゼログラフ法で形成した像の光堅牢性に匹敵する優れた光堅牢性を示し、高光学濃度を示し、さらに、フェザーリングの殆んどまたは全くない鋭敏な像を有していた。さらに、インクはインクを収容する装置を15%の相対湿度で100秒間空回りさせたのちでさえも試験装置から噴射されて像を形成した。

【実施例2】インク組成物を、上記1Bで述べたようにして調製した修飾顔料粒子の分散液84g、殺生剤(ドウィシル200、0.08g)、プロピレングリコール(40g)、蒸留水(32.7g)および3.0gの水(20重量%のナトリウムラウリルサルフェート溶液(20重量%のナトリウムラウリルサルフェートを含有)とを一緒に混合することによって調製した。得られたインク混合物を10分間音波処理し、5500R.P.M.で30分間遠心した。続いて、インクをデカンテーションし、5ミクロンと3

ミクロン膜の各フィルターを容易に濾過させた。その後、分散剤(ダクサッド19K、総量で0.6gの固形分散剤を含有する水中20%溶液3.2g)をインク混合物に加え、インクを10分間音波処理し、重合ビニル芳香族塩を結合させたカーボンブラック顔料粒子約3.7重量%を含有するインクを得た。

【実施例3】インク組成物を、1Cで述べたようにして調製したインク40gと分散剤(ダクサッド19K、ナトリウムナフタレンスルホネートとホルムアルデヒドのコポリマー、0.75gの水(0.084gの分散剤)と一緒に混合することによって調製した。得られたインクを10分間音波処理し、冷却し、3ミクロン膜フィルターで濾過して1.99c.p.の粘度を有するインクを得た。

【実施例4】4A. 顔料の修飾(顔料の存在下でのビニル芳香族塩の現場重合): 攪拌器、温度計、ガスバブラー、および真空系とアルゴン系への連結部とを備えた500mlの3つロフラスコに、前記実施例1Aの方法に従って調製した顔料分散液105g、ナトリウムパラオキシチレンスルホン酸塩(10mlの水(1.5g)、および過硫酸カリウム(フリーラジカル開始剤、20mlの蒸留水(1.18g)を加えた。モノマー開始剤を含有する顔料混合物を真空排気しアルゴンで再充填することによって数回脱ガスした。続いて、顔料混合物をゆっくり70℃に加熱し、その温度に一夜(15時間)保持し、その後、リフラックス温度に1時間加熱した。その後、混合物を不活性雰囲気中で冷却し、混合物をpH=2.04からpH=7.3に水酸化カリウム(0.5モル)溶液を加えることによって調整した。次いで、混合物を遠心し、修飾顔料(50.3g)を副生成物、未重合モノマーおよび未使用開始剤を含有する水性液から単離した。続いて、修飾顔料を300gの蒸留水に分散させて、遠心し、単離して精製修飾顔料粒子を得、これをその後蒸留水に再分散させて217.8gのインクの調整に適する顔料分散液を得た。

【0041】4B. インクの調製: 上記4Aで調製した化学修飾顔料の分散液108.9gに、エチレングリコール(37.5g)、ドウィシル200(0.075g)、および3.75gの水(20%ナトリウムラウリルサルフェート(デュボノールMeドライ)溶液を加えた。得られたインクを10分間音波処理し次いで5500R.P.M.で30分間遠心した。懸濁液状顔料混合物をその後デカンテーションし、1、2ミクロンフィルターで濾過し、重合ビニル芳香族塩を結合させたカーボンブラック顔料粒子約4.5重量%を含有するインクを得た。このインクの25℃で測定した粘度は2.17c.p.であった。

【0042】4C. 追加のインクの調製: カリウムナフタレンスルホネートとホルムアルデヒドとのコポリマー(ダクサッド19K、0.171g)を攪拌しながら20gの上記4Bで調製したインクに加えた。得られたインクは0.65ミクロン膜フィルターで容易に濾過できイン

ク組成物を得た。

〔実施例5〕ノニオン界面活性剤（または分散剤）であるアイゲボールCO-630（0.09g、GAF社より入手）を実施例4Bで述べたようにして調製した20gのインクに加えて25℃で3.18c.p.の粘度を有するインクを得た。

〔実施例6〕顔料修飾のための2段階重合法によるインクの調製：

6A. 顔料分散液の調製：カーボンブラック顔料分散液を、ラベン5250ビーズ形（60g、コロンビアケミカル社より入手）、ナトリウムパラスチレンスルホン酸塩（上記顔料を分散させるのの湿潤剤としても使用するモノマー、12g）および蒸留水（283g）とを水冷ジャケットを備え1500gの1/8インチ（3.125mm）径のステンレススチール球を含むアトライター（ユニオンプロセスカンパニーモデファイドモデルOV-1）中で8時間ミリングすることによって調製した。ミリング後、顔料分散液をアトライターから取出し85mlの蒸留水を加えることによって希釈した。13.6重量%のカーボンブラックを含有する顔料分散液が得られ、分散液中でカーボンブラック粒子は27重量%のビニル芳香族モノマーを含有していた。

【0043】6B. ビニル芳香族モノマーの2段階重合による顔料粒子の修飾：攪拌器、滴下ロート、温度計、ガスバブラー、および真空系とアルゴン系への連結部とを備えた3つ口フラスコに、ナトリウムパラスチレンスルホン酸塩（3.0g）、蒸留水（30ml）、および過硫酸カリウム（ $K_2S_2O_8$ 、フリーラジカル開始剤、0.787g）とを加えた。開始剤対モノマー比は26.2重量%であった（第1段階重合混合物）。混合物を十分に攪拌して均質溶液を調製した。実施例6Aで述べたようにして調製した顔料分散液（115.5g）と過硫酸カリウム開始剤溶液（30gの蒸留水中0.826gの開始剤）とを滴下ロートに入れた。系全体を排気し、脱ガスし、アルゴンで数回バージし、3つ口フラスコ内のモノマー混合物を70℃に加熱し、この温度に90分間保持してモノマーの一部を重合させて（第1段階重合）オリゴマーポリスチレンスルホン酸塩とした。続いて、滴下ロート中のモノマーとフリーラジカル開始剤を含有する顔料分散液を3つ口フラスコに加えた。次いで、混合物全体を70℃に一夜（約15時間）加熱してその後1時間リフラックスさせた。不活性雰囲気下で室温へ冷却したのち、修飾カーボンブラック顔料分散液をpH=2.55から7.5へ0.5モルの水酸化カリウム溶液（12.14g）を加えるらとによって調整した。液体混合物全体を5500RPMで30分間遠心し、その後、懸濁液体を除去し、沈降顔料固形物を洗浄し300mlの蒸留水で再分散させた。得られた液体混合物を洗浄し、ソニケーターで再分散させ（10分間）、均質カーボンブラック分散液を調製した。この分散液はカーボンブラック粒子の修飾

に用いた約47.4重量%のモノマーを含有しており、系に最初加えたモノマーの約47.4重量%が最終的に顔料に結合していたことを示していた。

【0044】6C. インクの調製：エチレングリコール（ヒューメクトant、37.5g）、ダウシル200（0.075g）とデュボノールMeドライ（ナトリウムラウリルサルフェート、水中20%溶液3.75g）の溶液を77.5gの上記6Bの修飾顔料分散液に攪拌しながら加えた。得られたインク混合物を10分間音波処理し5000RPMで30分間遠心し、その後、修飾顔料粒子を含有する懸濁液体を3ミクロンファイターで濾過して2.8c.p.の粘度を有するインクを得た。

〔実施例7〕4.67重量%の重合ビニル芳香族塩結合カーボンブラック粒子、25重量%のエチレングリコール、0.5重量%のナトリウムラウリルサルフェート、および0.05重量%のダウシル200を含有するインクを実施例6Cの方法に従って調製したが、このインクの修飾顔料粒子は実施例6Bの第1段階重合において示した26.2重量%の代りに13.0重量%のモノマー対開始剤比で調製した。このインクは25℃で2.75c.p.の粘度を示し、このインクの粘度は少なくとも2ヶ月の貯蔵後に安定のままであった。

〔実施例8〕8A. 有機溶媒の湿潤媒体によるカーボンブラック顔料の磨砕：ジャケットを付けたアトライター（改良型ユニオンプロセスカンパニーモデルOV-1）に、1500gの1/8インチ（3.125mm）径ステンレススチール球、蒸留水（125g）、エチレングリコール（120g）、およびカーボンブラック顔料（ラベン5250、60g）をゆっくり攪拌しながら加えた。混合物を70ボルトのセッティングで8時間ミリングした。次いで、追加の水（195g）をアトライターに加え、混合物を1時間ミリングした均質な混合物を調製した。その後、約457.5gの顔料分散液をアトライターから取出した（91.5%の収率）。

【0045】8B. 2段階重合法を用いた顔料の修飾：温度計、攪拌器、滴下ロート、ガスバブラー、および真空系とアルゴン系への連結部を備えた3つ口フラスコに、ナトリウムパラスチレンスルホン酸塩（7.5g）、過硫酸カリウム（ $K_2S_2O_8$ 開始剤、1.49g）、および蒸留水（150g）を加えた。上記8Aにおけるようにして調製した顔料分散液（125g、15gのカーボンブラック含有）と蒸留水（30g）を上記3つ口フラスコに装着させた滴下ロートに入れた。フラスコ中のモノマー混合物を攪拌し、真空排気およびアルゴンによるバージにより数回脱ガスし、次いで、攪拌しながら70℃に加熱し、この温度で、滴下ロートからのカーボンブラック分散混合物を加える前に4時間保持した。カーボンブラック分散液をフラスコに添加したのち、混合物を70℃で15時間加熱し次いでリフラックス温度（約103℃）で1時間加熱した。不活性雰囲気下での冷却

後、修飾顔料混合物のpHを4.0から7.3に0.5モル水酸化カリウム溶液(9.17g)の添加により調整した。続いて、顔料混合物を遠心しデカンテーションして固形物から水性液層を除去した。固形顔料を蒸留水(300g)で攪拌しながら希釈し、5500RPMで30分間遠心し、次いで、液体を修飾顔料固形物から分離して望ましくない水溶性不純物を除去した。その後、修飾顔料を蒸留水に再分散させて顔料分散液(201.3g)を調製し、これを後のインク調製用とした。除去した水性液体層中の固形分のデータにより、21.7%のモノマーがカーボンブラック顔料上にグラフトまたは吸着されていると推定した。

【0046】8C. インクの調製: 溶液をエチレングリコール(37.5g)、ダウシル200(0.075g)および水中ナトリウムラウリルサルフェートの20%溶液(3.75g)を一括に混合することによって調製し、この溶液をゆっくり攪拌しながら100.6gの上記8Bで調製した修飾カーボンブラック顔料分散液に加えた。得られたインク混合物を10分間音波処理し次いで5500RPMで30分間遠心した。懸濁顔料着色インクを5.0ミクロンと1.2ミクロンの各フィルターで濾過して、25℃で測定したとき2.8c.p.の粘度を有するインクを得た。このインクの粘度は少なくとも6ヶ月間安定であった。

【0047】8D. 修飾顔料粒子と染料とを含有するインクの調製: フードブラックNo. 2染料(モーベイケミカル社より入手、1.0g)を上記の8Cで調製した50gのインクに加え、得られたインクを膜フィルター(0.65ミクロン孔サイズ)で濾過して染料を含有するインクを得る。

8E. 追加のインク修正: シアン染料(銅-フタロシアニン-3, 4', 4'', 4'''-テトラスルホン酸テトラナトリウム塩)(アルドリッチケミカル社より入手、0.15g)を30gの上記8Dで調製したインクに加えた。得られたインクは0.65ミクロンフィルターで容易に濾過できた。

【実施例9】顔料粒子の修飾のために2段階重合法を用いたインク調製方法: 温度計、滴下ロート、攪拌器、ガスバブラー、および真空系およびアルゴン系への連結部とを備えた3つ口フラスコに、125gの上記実施例8Aで述べたようにして調製したカーボンブラック顔料分散液、ナトリウムパラースチレンスルホン酸塩の溶液(3.75gのモノマー)、および過硫酸カリウム($K_2S_2O_8$ 、25gの蒸留水中0.99g)を攪拌しながら加え

た。ナトリウムパラースチレンスルホネート(3.75g)と過硫酸カリウム(フリーラジカル開始剤、0.99g)を蒸留水(25g)中に含有する同じような溶液を上記の滴下ロートに入れた。反応系を真空およびアルゴンにより脱ガスしバージしたのち、顔料混合物を80℃に4時間加熱し、その後、モノマー混合物を滴下ロートからフラスコにゆっくり加えた。混合物全体をその後80℃で一夜(約15時間)加熱した。顔料混合物をその後リフラックス温度に1時間加熱した。pHを2.93から7.3に0.5モルの水酸化カリウム溶液の添加により調整したのち、顔料混合物を6000RPMで40分間遠心し、液体層を固形物から注ぎ出した。次に、修飾顔料を蒸留水に分散させて顔料分散液(162.8g)を調製した。この分散液はその後のインクの調製に適していた。

【0048】9B. インクの調製: エチレングリコール(37.5g)、ナトリウムラウリルサルフェート(水中20%ナトリウムラウリルサルフェート溶液3.75g)およびダウシル200(0.075g)を含有する溶液を81.4gの上記9Aの顔料分散液に攪拌しながらゆっくり加えた。次いで、混合物を10分間音波処理し、5500RPMで30分間遠心した。遠心後、懸濁インク混合物を5ミクロンと1.2ミクロンの各フィルターで濾過してインクを得た。

【実施例10】各化学修飾顔料分散液を特性決定して重合し顔料に結合したモノマーの割合(使用したモノマーの重量基準で)、および使用したカーボンブラック顔料の重量基準で重合し顔料にグラフトしたモノマー(ビニル芳香族塩、ナトリウムパラースチレンスルホネート)の重量割合を測定した。これらの値は加えた未修飾顔料粒子の初期重量、最初に加えたビニル芳香族塩モノマーの重量、および調製した修飾顔料粒子の重量を測定することによって決定した。未修飾顔料の重量を修飾顔料の重量から引くことにより、重合し顔料に結合したモノマーの量は決定した。重合し顔料に結合したモノマーの重量%は顔料に結合したモノマーの重量を反応系に最初加えたモノマーの重量で割り100を掛けることによって決定した。顔料に結合したモノマーの重量%は各粒子中の顔料とポリマーの相対量を示す; 例えば、下記の表1第1列で示すような実施例1Cの顔料分散液の1.144gは1gのカーボンブラックと0.144gの重合ビニル芳香族塩を含有する。表1は表中に示した各実施例に従って調製したインクおよび分散液のデータを含む。

【0049】

表 1

顔料分散液または インク (実施例No.)	重合し顔料に結合したモノ マーの重量% (重合した モノマーの効率)	顔料に結合した モノマー重量% (顔料の重量基準)
1C	48	14.4

25		26
4 B	44.6	13.4
5	44.6	13.4
7	35.3	14.1
9 B	35.2	17.6

〔実施例11〕288spiの解像力を有する48ジェットプリントヘッドを備えた熱インクジェット試験装置を用いて本発明のインクによるプリンティングを行った。プリントヘッドは33.5ボルトで3ミリ秒のパルス長で行った。本発明の幾つかのインクによる像を種々の平坦紙およびシリカコーテッド紙上で形成させた。優れた鋭敏性とグラフィックがフェザリングなしで得られた。本発明のインクで形成させた像は極めて水堅牢性で光堅牢性であった。像は水を像形成紙上に散いたときも破壊されなかった。高光学濃度を有する極めて暗い色の像が得られた。バックグラウンド補正後の光学濃度のデータの幾つかを表2において表中に示す実施例に従って調製したインクについて示す。表中の点線はその段のインク*

*において試験を行なわなかった紙を示す。表中で示す紙は次のとおりである：

ペーパーA	ギルバードボンド紙
ペーパーB	ストラスモアボンド紙
10 ペーパーC	ゼロックス4024DPアッシュダウン紙
ペーパーD	ゼロックス4200DPアッシュダウン紙
ペーパーE	ゼロックス10シリーズDP紙
ペーパーF	ゼロックス10シリーズスムーズ紙
ペーパーG	ゼロックスレターヘッド紙
ペーパーH	シリカコーテッド紙 (シャープ社)

表 2

インク (実施例No.)	ペーパーA	ペーパーB	ペーパーC	ペーパーD	ペーパーE	ペーパーF	ペーパーG	ペーパーH
2 C	1.46	1.41	1.47	1.45	1.42	1.43	1.43	1.68
3	1.23	1.30	1.25	1.27	1.19	1.23	1.32	1.52
4 B	1.38	1.41	1.37	1.37	1.40	1.41	1.46	1.58
5	1.42	1.43	1.44	1.46	1.39	1.37	1.36	1.54
7	1.42	1.40	1.40	1.32	1.26	—	1.33	—
8 D	1.39	1.33	1.41	1.30	1.25	—	1.34	1.72
9 B	1.31	1.34	1.34	1.35	1.30	—	1.31	1.68

〔実施例12〕本発明のインクで紙基体上に形成させた固形領域および線像は導電性を示した。固形線像を実施例11で記載した試験装置で可撓性紙基体上に形成させた、固形像は特に断らない限り1.65cm(幅)×12.9cm(長さ)の寸法を有していた。抵抗はオームメーターで線を横切って測定し、キロオーム/cmで示し、シート

抵抗値はキロオーム/cm²で計算した。下記の表3には、表中に示す実施例に従って調製したインクにより示される各紙上での像の導電値データが含まれている。各紙の表示は実施例12のとおりである。

[0050]

表 3

インク (実施例No.)	ペーパーA		ペーパーC		ペーパーF		ペーパーH	
	測定値	シート	測定値	シート	測定値	シート	測定値	シート
	(KΩ /cm)	(KΩ /cm ²)	(KΩ /cm)	(KΩ /cm ²)	(KΩ /cm)	(KΩ /cm ²)	(KΩ /cm)	(KΩ /cm ²)
1 C	9.3	15.3	14.7	24.3	15.5	25.6	60	99
7	8.8	14.6	10.1	16.6	19.8	32.6	20.9	24.5
8 D	10.6	4.25+	10.1	16.6	27.9	46	26.7	21.4
9 B	6.3	10.4	9.9	29.2	17.1	28.1	31.0	24.8

+：固形領域寸法—0.4cm(幅)×12.9cm(長さ)

*: 固形領域寸法—0.8cm (幅) × 12.9cm (長さ)

本発明の上記以外の実施態様および修正は本明細書中の記載された情報に基づき当業者であれば容易であり、こ

れらの実施態様および修正、並びにその等価物も本発明の範囲に属するものとする。

